Untersuchungen in der Anthracenreihe:

Über Amin-Imin-Desmotropien,
Über Alkylderivate des Anthrons.

UNTERSUCHUNGEN IN DER ANTHRACENREIHE:

ÜBER AMIN-IMIN-DESMOTROPIEN UND ÜBER ALKYLDERIVATE DES ANTHRONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT AM 24. JUNI 1914

VON

HANS SCHLÖSSER

AUS

ELBERFELD

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

DRUCK VON CARL AUG. SEYFRIED & COMP. (C. SCHNELL), MÜNCHEN

MEINEN ELTERN!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552317_0064

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Privatdozent Dr. Kurt H. Meyer, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz, Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung: Über Stickstoffisomerien 11

Theoretischer Teil 14

A. Über das Mesoanthramin 14
B. Dianthrondiimin und Diaminodianthryl 15
C. Dimethyldianthrondiimin und Dimethyldiaminodianthryl . 20
D. Die Alkylierung des Anthrons 21
Die verschiedene Wirkung von Methyljodid und Dimethylsulfat 22
Die Kuppelungsreaktion der Sauerstoffäther des Anthrons . 25

Experimenteller Teil 30

A. Mesoanthramin und Derivate 30
1. Darstellung des Mesoanthramins 30
2. Benzoylierung 31
3. Bromierung 32

B. Dianthrondiimin und Diaminodianthryl 33
1. Darstellung des Dianthrondiimin 33
2. Einwirkung von Ammoniak auf Dianthron . . . 34
3. Oxydation des Diimins mit Brom 34
4. Oxydation mit Chromsäure 35
5. Dianthrondiimindibenzoat 35
6. Umlagerungsmethoden zum Diaminodianthryl . . 36
7. Oxydationsversuche 37
8. Diazotierung und Kuppelung 39
9. Benzoylierung 40
10. Rückverwandlungsversuche zum Diimin . . . 41

C. Dimethyldianthrondiimin und Dimethyldiaminodianthryl . 42
1. Darstellung von Methylmesoanthramin 42
2. Einwirkung von Methyljodid auf Mesoanthramin . . 43
3. Oxydation zum Dimethyldianthrondiimin . . . 44
4. Umlagerung zum Dimethyldiaminodianthryl . . 45

Seite

D. Methylierung des Anthrons 46
1. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthron . . . 46
2. Chlorderivat des Anthranolmethyläthers . . . 47
3. Bromderivat desselben 47
4. Kuppelung desselben 48
5. Einwirkung von Methyljodid auf Anthron . . . 49
6. Bromderivat des Anthranol-9-Methyl-10-Methyläthers . 51
7. Kuppelung desselben 52

E. Äthylierung des Anthrons 53
1. Einwirkung von Diäthylsulfat auf Anthron . . . 53
2. Derivate des Anthranoläthyläthers 54
3. Einwirkung von Äthyljodid auf Anthron . . . 55
4. Derivate des Äthylanthranoläthyläthers 57

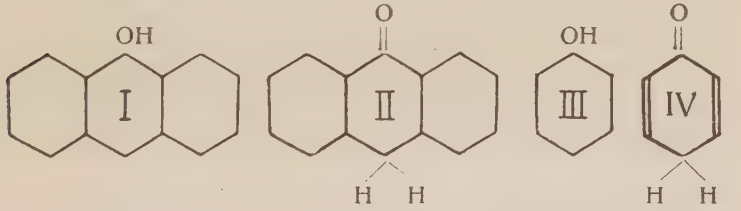
Anhang: Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Anthron 61

Einleitung.

Das lange umstrittene Gebiet des Acetessigesters ist durch die grundlegenden Arbeiten Kurt H. Meyers und Knorrs über Keto-Enol-Desmotropien endgültig geklärt worden.

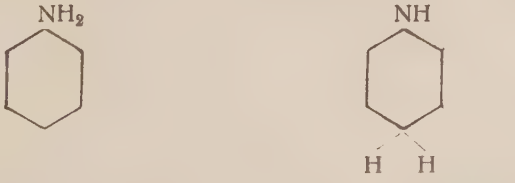
Ebenso wie bei Verbindungen vom Typ des Acetessigesters gesonderte Isomere existieren können, lassen sich nach Kurt H. Meyer auch die entsprechenden Formen beim einfachsten Phenol der Anthracenreihe isolieren. Dem Anthranol (I) steht hier als Ketoform das Anthron (II) gegenüber. An den Körpern Dianthranol-Dianthron war schon vorher von H. Meyer[1]) ein derartiger Desmotropiefall beschrieben worden.

Es stand also nunmehr fest, daß die lange gesuchte Desmotropie der Phenole (III und IV) in der Anthracenreihe existiert.



Anthranol — Anthron — Phenol — Unbekannte Ketoform

Ebenso wie beim Phenol ist nun auch beim Anilin die Möglichkeit der Desmotropie im Sinne folgender Formel gegeben:



Anilin — Iminform (unbekannt)

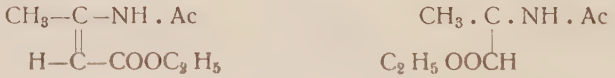
[1]) M. 1909, 65.

Die einfachsten Vertreter dieser Art von Desmotropie würden Verbindungen sein, welche die Gruppen CH · C : NH (Imingruppe) bzw. C : C · NH_2 enthielten. Eine solche Stickstoffdesmotropie, die man zweckmäßig als Amin-Imin-Desmotropie bezeichnet, ist bisher noch nicht aufgefunden.

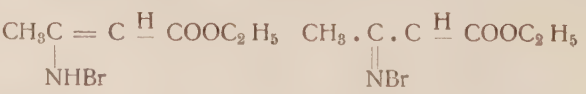
Es finden sich jedoch in der Literatur mehrfach Angaben über diese Desmotropien. Seit langem sind zwei isomere Formen bekannt bei einigen Derivaten des Acetessigesters, bei dem β-Amido-, β-Benzylamino-, β-Acetamido- und β-Bromamidoacetessigester, später Amido- usw. Crotonester benannt.

Behrend[2]) wurde als erster auf die zwei Formen des Amidocrotonesters aufmerksam, die sich im Schmelzpunkt scharf unterschieden. Ihm gelang die Überführung der einen in die andere Form durch Änderung der Kristallisationsbedingungen. Der Umstand, daß beide Formen einen identischen Schmelzfuß gaben, wies darauf hin, daß es sich hier um Dimorphie in zwei physikalisch isomeren Formen handelt, so daß eine eigentliche Desmotropie nicht in Frage kommt.

Beim Benzylamido-[3]) und Acetamidocrotonester[4]), die auch in zwei Formen isoliert wurden, liegt jedoch wahrscheinlich eine chemische Isomerie und zwar eine Stereo-Isomerie des Kohlenstoffes (cis-trans-Isomerie) vor im Sinne der Formeln:



Die Konstitution der zwei Formen der Bromaminocrotonester stellte Behrend[5]) auf:



[2]) B. 32, 544 (1899).

[3]) Möhlau und Hornbostel B. 27, 3376 (1894).

[4]) Benary, B. 42, 3912 (1909).

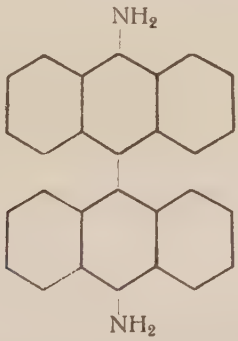
[5]) Die Formeln von Behrend sind sicher nicht richtig, denn der einzige Grund, den er für die Bromaminoform anführt, ist die Reduzierbarkeit. Letztere findet sich aber z. B. auch bei halogenierten Ketonen.

Sie sind ineinander überführbar, aber ihre Derivate sind identisch, beide geben mit Phenylisocyanat selbst bei tiefen Temperaturen (—15°) dasselbe Produkt. Es handelt sich hier sicher um die gleiche Erscheinung wie beim Aminocrotonester selbst, nämlich Dimorphie.

Von allen diesen Körpern entspricht keiner den Anforderungen der Tautomerie, unter der man nach Claisen[6]) die Erscheinung versteht, daß ein Körper, ohne selbst in zwei Formen aufzutreten, zwei (oder mehr) Klassen von Derivaten bildet, und noch viel weniger kann von Desmotropie die Rede sein, die außer den gesonderten Reihen von Derivaten getrennte chemische Isomere fordert.

Es gelang mir nun, solche Stickstoffdesmotropiefälle in der Antracenreihe zu finden.

In der Literatur fanden sich Angaben über zwei chemisch grundverschiedene Körper vor, denen beiden die Konstitution:



zugeschrieben wurde.

Ich befaßte mich mit der Klärung dieser Frage und konnte hierbei eine bisher unbekannte Art von Desmotropie feststellen und in den homologen Körpern ihr Vorliegen bestätigen. Man kann sie als Amin-Imin-Desmotropie bezeichnen.

---

[6]) A. 291, 25.

Theoretischer Teil.

A. Über das Mesoanthramin.

Ich begann meine Untersuchungen mit dem Mesoanthramin, von dem ich einige bis dahin unbekannte Derivate in den Kreis der Betrachtungen zog.

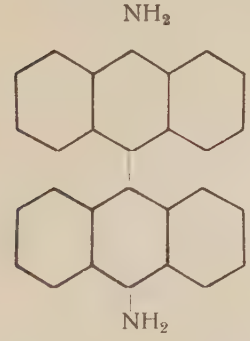
Der Entdecker des Mesoanthramins, Goldmann[7]), erhielt diesen Körper durch Erhitzen von Anthron mit Ammoniak im Einschlußrohr. Später stellte ihn Meisenheimer[8]) durch Reduktion des Mesonitroanthracen dar, wodurch er seine Konstitution als Amin unzweifelhaft feststellte.

Kaufler und Suchanneck[9]) glaubten am Mesoanthramin eine Amin-Imin-Tautomerie zu finden, dadurch, daß sie feststellten, daß es mit Diazokörpern kuppelt und mit Nitrosodimethylanilin zusammentritt. Nach meiner Ansicht sagt diese Reaktion über den Zustand der freien Verbindung und eine etwaige Desmotropie gar nichts aus; jedenfalls kann man nicht auf diese Versuche hin dem Anthramin die Iminformel zuschreiben, da ja das Anilin die gleichen Reaktionen zeigt. Im Gegenteil hat das Mesoanthramin sicherlich die Aminform. Dafür spricht die intensive Fluoreszenz, die ein sicheres Zeichen der echten Anthracenform im Gegensatz zur Dihydroanthracenform ist und ferner die hohe Reaktionsfähigkeit gegen Diazoverbindungen. Es geht aus den Beobachtungen von Dimroth und Hartmann[10]),

[7]) B. 23, 2522 (1890).
[8]) B. 33, 3547 (1900).
[9]) B. 40, 518 (1907).
[10]) B. 41, 4012 (1908).

sowie von Kurt H. Meyer am Anthranol und Anthron[11]) hervor, daß die Kuppelung typisch für die Enol- d. h. hier für die Amin form ist. Auch reagiert das Mesoanthramin sofort mit salpetriger Säure (Kaufler), sowie, wie ich fand, mit Brom.

Bei der Einwirkung von Brom machte ich eine überraschende Entdeckung: Ich erhielt dasselbe Produkt, das Kaufler und Suchannek bei ihren Diazotierungsversuchen mit Amylnitrit aus Mesoanthramin erhalten hatten. Diese Forscher stellten schon durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmung fest, daß ein bimolekularer Körper der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}N_2$ entsteht. Sie vermuteten, daß der Körper das Diaminodianthryl sei, geben aber ausdrücklich an, daß das bereits von Gimbel[12]) dargestellte Diaminodianthryl von ihm verschieden sei und sich die Konstitution somit nicht definitiv feststellen lasse.



B. Dianthrondiimin und Diaminodianthryl.

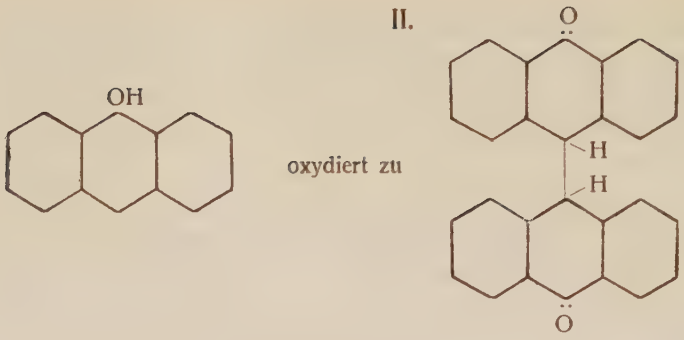
Es liegt nahe, die Oxydation des Anthramins mit der des Anthranols zu vergleichen. Anthranol (I) wird durch Nitrite, Ferricyankalium usw., zu Dianthron (II) oxydiert, nicht zu Dianthranol[13]). Dieser Reaktion würde die Bildung von Dianthrondiimin (IV) bei der Oxydation des Anthramin (III) entsprechen.

Mit der Formel IV stehen alle Eigenschaften des Oxydationsproduktes im Einklang: Es ist eine zweisäurige Base (bildet ein Dichlorhydrat), ferner zweifellos ein Abkömmling

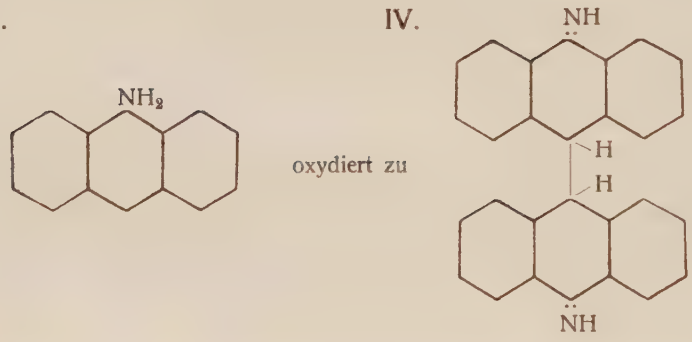
---

[11]) A. 379, 42 (1910).
[12]) B. 20, 2433 (1887).
[13]) A. 379, 52 und 58 (1910).

I. II.



III. IV.



des Dihydroanthracens und nicht des Anthracens, da es eine Fluoreszenz nicht aufweist.

Es gelang mir, einen definitiven Beweis für diese Konstitution zu bringen durch Umwandlung in das desmotropisomere Diaminodianthryl.

Dieser Körper ist schon früher von Gimbel [14]) auf einem anderen Wege erhalten worden, durch Nitrierung von Dianthryl und Reduktion des entstehenden Dinitrokörpers[15]). Ich konnte die Identität des Gimbelschen Körpers mit meinem durch Umlagerung entstandenen Produkt feststellen.

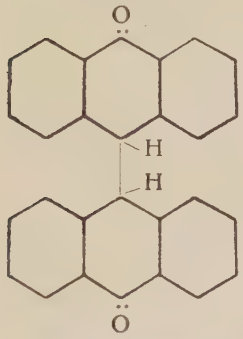
Während das Diimin farblos ist, nicht fluoresziert, sich in verdünnten Mineralsäuren löst, ist das isomere Amin gelb,

[14]) B. 20, 2433, (1887).

[15]) Konstitution des Dinitrodianthryl bewiesen von Sachse, B. 21, 2513, (1888).

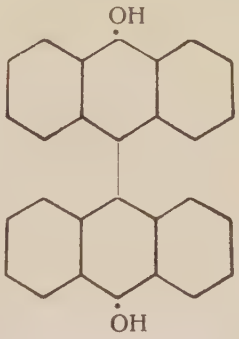
fluoresziert stark grün und bildet Salze, die sehr leicht hydrolysiert werden.

Beide Isomere entsprechen somit ganz den von Hans Meyer[16]) beschriebenen desmotrop-isomeren Verbindungen Dianthron und Dianthranol:

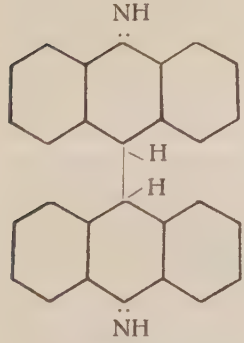


Dianthron, gelbstichig, nicht fluoreszierend, Schmelzpunkt 246—51° (früher Dianthranol genannt) stabile Form.

umgelagert zu

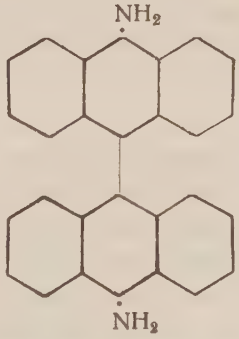


Dianthranol, gelb, grün fluoreszierend, Schmelzpunkt 230°, labile Form.



Dianthrondiimin, farblos, nicht fluoreszierend, Schmelzpunkt 204—05° (früher Diaminodianthryl genannt) labile Form.

umgelagert zu

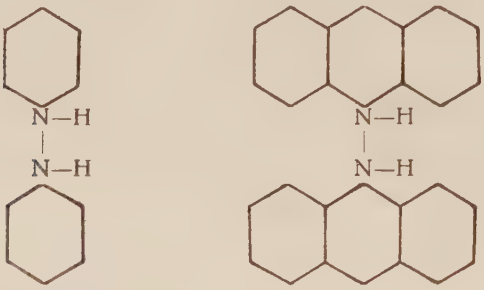


Diaminodianthryl, gelb, grün fluoreszierend, Schmelzpunkt 334°, stabile Form.

---

[16]) M. 1909, 165.

Durch diese Analogien scheint die Frage der Konstitution geklärt zu sein; die immerhin noch denkbare Formel des Diimins nach Art des Hydrazobenzols:



ist zu verwerfen, obwohl sie seiner Entstehung aus Mesoanthramin gut Rechnung trüge, da es nicht die leichte Oxydierbarkeit eines Hydrazoderivates zeigt.

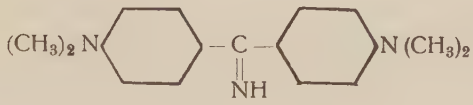
Ich versuchte nun, das Dianthrondiimin aus Dianthron durch Erhitzen mit Ammoniak im Einschlußrohr zu erhalten. Ich erhielt jedoch Mesoanthranin und nur Spuren des Diimins, die zur exakten Identifizierung nicht hinreichten. Auch Diaminodianthryl ließ sich nicht feststellen.

Die Umlagerung des Dianthrondiimin zum Diamin vollzieht sich unter allen denkbaren Umständen. Schon beim Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure und über Kali, in einzelnen Fällen auch über Chlorkalzium, war sie zu konstatieren; die weiße Substanz färbte sich braun, löste sich nur noch teilweise in verdünnten Säuren und die Lösungen, besonders in Toluol, fluoreszierten äußerst stark. Auch bei längerem Lagern, vielleicht unter dem Einfluß unbekannter Katalysatoren, beim Erhitzen mit Eisessig, Natronlauge u. a., tritt die Umlagerung ein. Quantitativ und für präparative Zwecke geeignet erfolgt sie beim Kochen mit alkoholischem Kali.

Im Diaminodianthryl haben wir somit die stabile Form der beiden Isomeren vor uns. Dies ist insofern überraschend,

als wir bei den entsprechenden Keto-Enol-Desmotropen Dianthron-Dianthranol die Ketoform als die beständigere anzusehen gelernt haben, zu Gunsten derer sich das Gleichgewicht in Mischungen einstellt.

Die stärkere Basizität der Imin- im Gegensatz zur Aminform kann nach den Arbeiten Sempers[17]) über die Aur-



aminbase nicht wundernehmen; ist doch hier die Imingruppe Träger einer sehr starken basischen Funktion.

Durch Oxydation mit Brom entstand aus dem Diimin ein bromiertes Produkt, während das Diamin mit gemässigten Mitteln (Br, PbO_2, Ag_2O) ein um zwei Sauerstoffatome reicheres Produkt lieferte, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte.

Es gelang mir, das Vorhandensein der Amingruppen im Diaminodianthryl noch durch Diazotierung und Kuppelungen nachzuweisen. Einen der entstehenden Farbstoffe charakterisierte ich.

Die Benzoylierung des Diimins wie des Diamins lieferte gleichzusammengesetzte Dibenzoate, deren Differenz der Schmelzpunkte für die Verschiedenheit der Konstitution spricht. Die Versuche zur Zurückverwandlung des Diamins in das Diimin waren vergeblich. Weder durch stundenlanges Erhitzen noch durch monatelanges Stehenlassen des Diamins in konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure bildete sich eine Spur des Diimins. Es scheint demnach, daß bei dem Gleichgewicht die Iminform ganz zurücktritt.

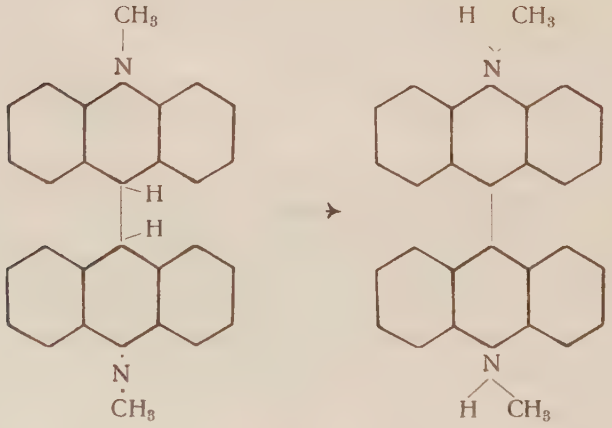
[17]) A. 381, 234.

C. Dimethyldianthrondiimin und Dimethyldiaminodianthryl.

Nachdem nun der erste Fall einer Amin-Imin-Desmotropie sichergestellt war, handelte es sich darum, dieselbe auch an Derivaten und Homologen nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Mesoanthraminacetat, das für diesen Zweck neu hergestellt wurde, und das Benzoat der Bromoxydation unterworfen, ohne daß das ihnen entsprechende Diimin erhalten wurde.

Erfolgreicher waren die Versuche mit dem methylsubstituierten Mesoanthramin, das nach vergeblichen Darstellungsversuchen aus Mesoanthramin mit Methyljodid oder Dimethylsulfat durch Erhitzen von Anthron mit Methylamin im Einschlußrohr erhalten wurde. Es wurde in der bekannten Weise mit Brom in das Dimethyldianthrondiimin und dieses auf eine der beschriebenen Arten in das Dimethyldiaminodianthryl übergeführt, entsprechend den Formeln:

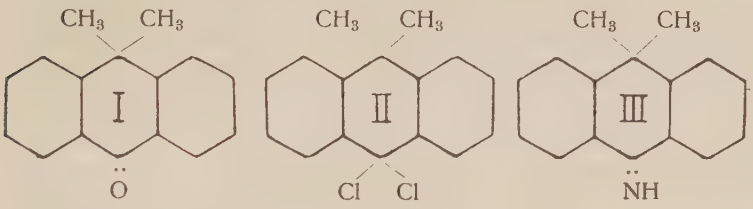


Die Eigenschaften beider Körper stimmen völlig mit denen der einfachen Homologen überein: Das Diimin ist farblos, basisch, das Diamin braungelb und stark fluoreszierend. Die Fluoreszenz ist sogar noch kräftiger, was wohl auf den Einfluß der Methylgruppen zurückzuführen ist.

D. Die Alkylierung des Anthrons.

Die Amin-Imin-Desmotropie war somit an zwei Fällen dargewiesen. Das Mesoanthramin war als Amin erkannt worden, und es bestand nun die Absicht, auch ein einkerniges Imin der Anthracenreihe darzustellen.

In der Literatur fanden sich Angaben von Hallgarten[18]) über ein Dimethylanthron (I), welches durch alkalische Methylierung mit Methyljodid aus Anthron entstehen sollte. Ich beabsichtigte hiervon ausgehend entweder direkt durch Erhitzen dieses Körpers mit Ammoniak im Einschlußrohr oder mit dem Umweg über das Dichlordimethylanthron (II) zum Dimethylanthrimin (III) zu gelangen.



Unvermutet stieß ich bei der Darstellung des Dimethylanthrons auf Schwierigkeiten; ich erhielt nämlich einen Körper, dessen Schmelzpunkt den angegebenen um 50° überstieg und dessen Konstitution als Dimethylanthron durch seine Fähigkeit, mit Brom zu reagieren und durch seine Fluoreszenz in Lösungsmitteln ausgeschlossen war. Durch Analyse und Methoxylbestimmung identifizierte ich diesen Körper als Anthranol-9-Methyl-10-Methyläther, ein Isomeres des Dimethylanthron. Die blaue Fluoreszenz steht in Übereinstimmung mit der am Äthylanthranoläthyläther[19]) und am Propylanthranolpropyläther[20]) beobachteten.

Das von Hallgarten als einzig entstehendes Produkt beschriebene in Lösung nicht fluoreszierende Dimethylanthron erhielt ich in drei Versuchen nur in minimaler Aus-

[18]) B. 21, 2508 (1888).
[19]) B. 22, 2506 (1889).
[20]) B. 22, 1071 (1889).

beute als Nebenprodukt, nur einmal, bei sehr viel längerem Erhitzen des Reaktionsgemisches, in größerer Menge.

Da ich auf diesem Wege nicht zum Ziel kommen konnte, versuchte ich die Anthronmethylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung. Ich erhielt hierbei ein Produkt, dessen Schmelzpunkt mit dem für Dimethylanthron angegebenen übereinstimmte. Da es jedoch Brom addierte und in Lösungen fluoreszierte, konnte auch dieser Körper nicht der erwartete sein; Analysen und Methoxylbestimmung identifizierten ihn als den Mono-Sauerstoffäther des Anthranols.

Nunmehr wiesen mir Angaben Goldmanns[21]) einen anderen Weg, um zu einem disubstituierten Anthron zu gelangen. Durch Behandeln von Anthron mit Jodäthyl erhielt ich neben dem Anthranoläthyläther und dem Äthylanthranoläthyläther das Diäthylanthron. Von letzterem ausgehend, hoffte ich zu einem einkernigen Anthracen-Imin, dem Diäthylanthrimin zu gelangen, und zwar auf dem Wege über das dichlorierte Diäthylanthron. Durch Schmelzen mit Phosphorpentachlorid erhielt ich einen kristallinischen, chlorhaltigen Körper, der jedoch — die Kristalle zerflossen im Exsikkator — von solcher Unbeständigkeit war, daß von weiteren Versuchen abgesehen werden mußte.

In weit größerer Menge als das Diäthylanthron entstehen bei der Alkylierung die Äther des Anthranols, mit Jodäthyl entsteht überwiegend der Äthyl-para-Äthyläther, den auch Goldmann erhalten hatte. Der Monoäthyläther dagegen, den Goldmann als Öl beschreibt, entsteht vermutlich auch, läßt sich aber nicht rein isolieren. Ich erhielt ihn glatt beim Alkylieren mit Diäthylsulfat als kristallinischen Körper vom Schmelzpunkt 80°.

Ich war also hier auf die auffallende Tatsache gestoßen, daß ein Körper von Jodalkyl und Dialkylsulfat in verschiedener Weise alkyliert wird.

Derartiges ist öfters beobachtet worden. Herzig und Erthal[22]) erhielten durch wässerige Methylierung des Phloroglucins mit Methyljodid ein penta- und hexa-kern-

[21]) B. 21, 1179 und 2506 (1888).
[22]) M. 1911, 491 und 1910, 827.

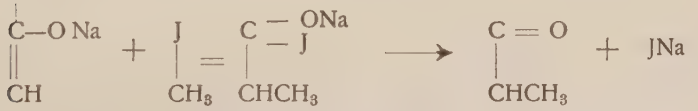
methyliertes Produkt. Dagegen entstand mit Dimethylsulfat der Sauerstoffäther $C_6H_3(OCH_3)_3$.

Es scheint also die Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, daß Kernalkylierungen bei Anwendung von Dialkylsulfat weniger leicht eintreten als bei Verwendung von Alkyljodid.

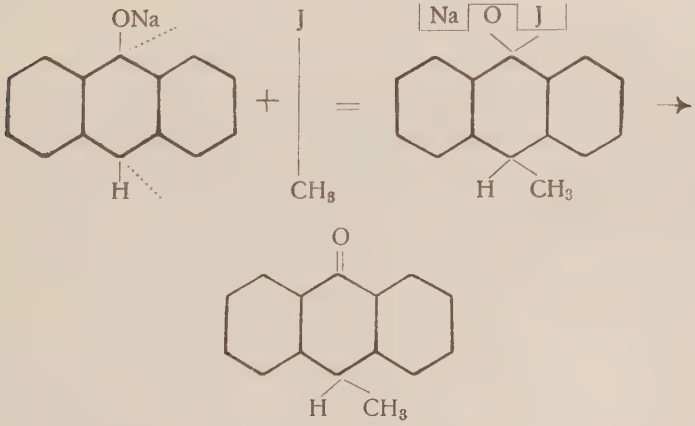
Ihre Bestätigung findet diese Regel in neuester Zeit in einer Arbeit über die Methylierung des Diacet-Bernsteinsäureesters[23]); auch hier führt Dimethylsulfat zu Sauerstoffäthern, während Methyljodid kernsubstituierend wirkt.

Deutung der Alkylierungen.

Mit der Deutung der Alkylierungsreaktionen befaßten sich Michael und Nef. Diese Forscher nehmen an, daß sich Alkyljodid an die Doppelbindung der Enolform anlagere und diese unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ein Derivat der Ketoform übergeht:

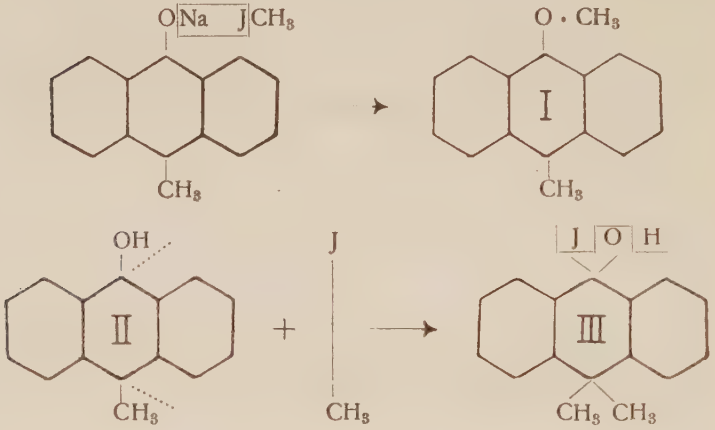


Bei der Anthronalkylierung wäre demnach zu formulieren:



[23]) Willstätter und Glarke, B. 47, 291 (1914).

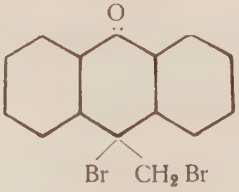
Die Alkylierung verläuft nunmehr weiter, es treten gleichzeitig Nebenreaktionen ein. Während ein Austausch zum Sauerstoff-Kohlenstoffäther (I) führt, entsteht durch Anlagerung (II) und HJ-Abspaltung das Dialkylanthron (III).



Bei der Methylierung entsteht in der Regel der Sauerstoff-Kohlenstoffäther als einziges Produkt, — von etwas Dimethylanthron abgesehen — die Äthylierung liefert außer erheblich mehr Diäthylanthron nebeneinander den Kohlenstoff-Sauerstoff- und den Sauerstoffäther.

Reaktionen der Anthranoläther.

Die Äther reagieren sehr leicht mit Halogen, salpetriger Säure und mit Diazoverbindungen. Halogen führt die einfachen Äther in para-substituierte Äther über; an die Para-Alkyläther addieren sich unter Abspaltung der Methoxylgruppe zwei Atome Brom zu Verbindungen vom Typ

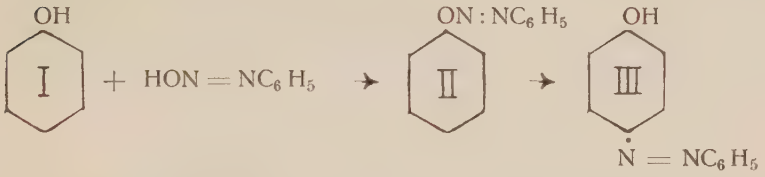


Salpetrige Säure (in Form von Amylnitrit) führt die einfachen Äther in das Anthrachinonoxim[24]) über, während die Kohlenstoff-Sauerstoffäther nicht verändert werden. Es wird also in einzelnen Fällen durch die Reaktion das Alkyl abgespalten.

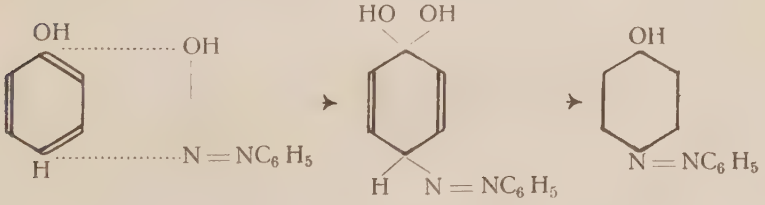
Kuppelungen der Äther.

Die Äther kuppeln sehr leicht mit Diazoverbindungen; der Verlauf der Reaktion ist von theoretischem Interesse.

Nach Dimroth und Hartmann[25]) ist zur Kuppelung die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe erforderlich, an die sich das Diazoniumsalz zunächst nach Art der Sauerstoffäther anlagert (II). Dann erst bildet sich unter Umlagerung der Farbstoff (III).



Nach Kurt H. Meyer[26]) lagert sich die Diazoverbindung an die aktivierte Doppelbindung an, worauf der Farbstoff unter Wasseraustritt entsteht.



Nur diese letztere Erklärung läßt den Schluß zu, daß auch Sauerstoffäther kuppelungsfähig sind. Nachdem Meyer und Lenhardt dies an einigen Benzolderivaten

[24]) Meisenheimer erhielt dieses aus Nitroanthracen mit alkoholischem Kali, A. 323, 232.

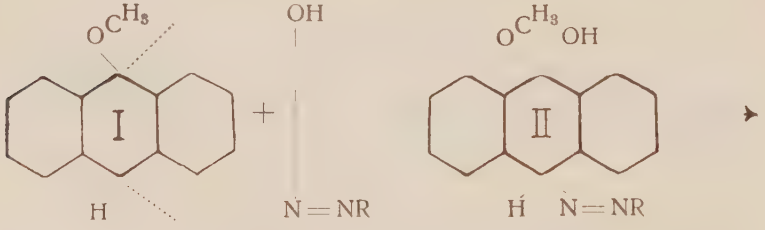
[25]) B. 41, 4012 (1908).

[26]) Meyer und Lenhardt, A. 398, 66 (1913).

(Phloroglucintrimethyläther, Resorcindimethyläther) bewiesen hatten, war es auch bei den Äthern des Anthracens zu erwarten.

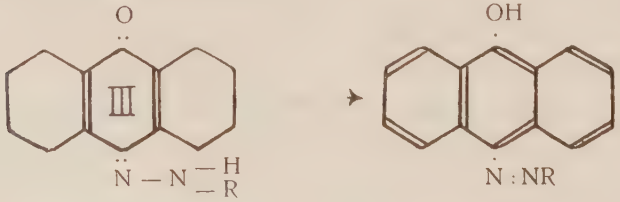
In der Tat konnte ich feststellen, daß die Anthranolalkyläther mit Diazoniumsalzen reagieren, jedoch war der durch Kuppeln mit p-Nitrophenylendiazotat gebildete Farbstoff nicht der erwartete Oxyazoäther, sondern er ist identisch mit dem aus Anthron durch Kuppeln entstehendem Produkt[27]).

Wie nun ausdrücklich festgestellt wurde, verseift sich der Anthranolmethyläther nicht mit verdünnten Säuren. Da das Gleiche von dem fertigen Methoxyazokörper anzunehmen ist, muß die Abspaltung des Methyls während der Reaktion selbst eingetreten sein. Dies läßt sich nun aufs einfachste mit der Theorie der Kuppelung als Addition vereinigen: Das intermediäre Zwischenprodukt (II) kann in zwei Richtungen Wasser bzw. Methylalkohol abspalten (III), wie folgende Formeln darlegen:



Abspaltung von $HOCH_3$
Bildung des Chinonphenylhydrazons:

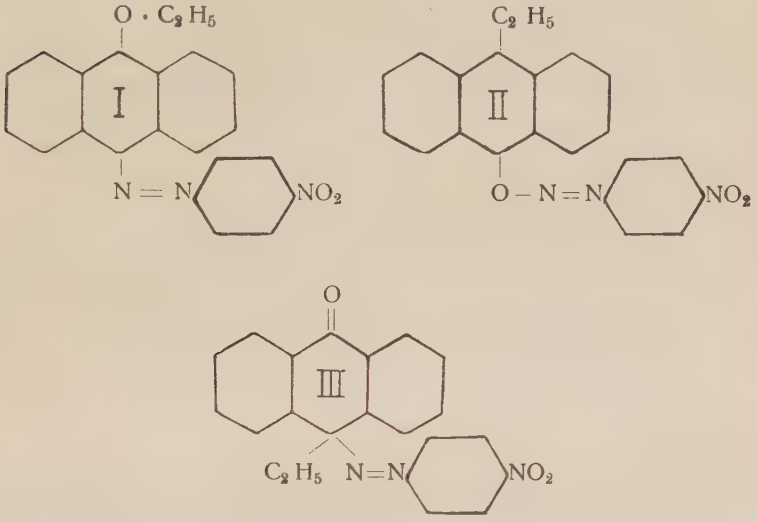
Bildung des Farbstoffs:



Bei den Versuchen, Äthylanthranoläthyläther mit p-Nitrophenylendiazotat zu kuppeln, fand ich einen sehr merk-

[27]) Kaufler und Suchannek, B. 20, 524, (1887).

würdigen Körper, der sich nicht durch Kuppelung, sondern als durch Addition entstanden erwies. Beim Erhitzen verpufft er unter Stickstoffabspaltung. Nach der Analyse waren drei Formeln für ihn in Betracht zu ziehen:

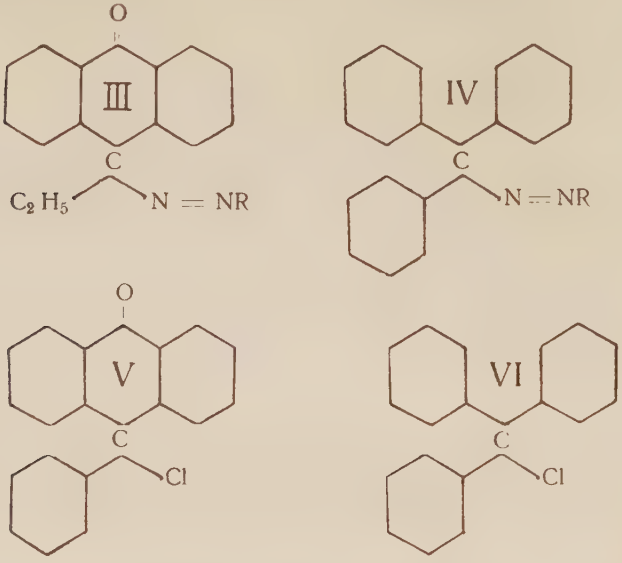


Folgende Überlegungen zeigen, daß Formel III die richtige ist.

Formel I hatte nach meinen Erfahrungen über die Reaktionsweise der Anthranoläther den geringsten Anspruch auf Wahrscheinlichkeit. Ein Körper nach Art der Formel II (Diazoäther) entspräche den von Dimroth und Hartmann[28]) beschriebenen analogen Verbindungen des p-Nitrophenols. Diese Körper sind gegen Säuren ganz unbeständig und zeigen außerdem noch die Eigenschaft freier Diazoverbindungen, indem sie mit manchen Phenolen sich zu freiem Nitrophenol und zu Oxazobenzol umsetzen. Die vorliegende Verbindung ist jedoch ganz beständig gegen Säuren, sie entstand ja in Eisessig, und kuppelt ferner nicht mit Phenol. Bei Betrachtung der Formel III (Äthylanthron-azo-p-nitrobenzol) fällt die Analogie auf mit den von Gom-

[28]) B. 41, 4012 (1909).

b e r g[29]) hergestellten Triphenylmethan-azokörpern der Formulierung IV.



Auf eine Analogie zwischen Anthracen- und Triphenylmethanderivaten wurde bereits früher L i e b e r m a n n[30]) aufmerksam, bei Vergleichung des Phenyloxanthronchlorids (V) und des Triphenylchlormethans (VI). Auch mein Anthracenderivat ähnelt in hohem Maße dem ihm entsprechenden Triphenylmethan-azo-p-nitrobenzol. Beide kristallisieren ausgezeichnet in rotgefärbten Prismen und bilden bei ungefähr gleich hoher Temperatur unter äußerst heftiger Stickstoffentwicklung einen homogenen Schmelzfluß.

G o m b e r g erhielt seine Substanz aus Triphenylcarbinolchlorid und p-Nitrophenylhydrazin und durch Oxydation des entstehenden Triphenylmethan-hydrazo-p-nitrobenzols mit salpetriger Säure zum Triphenylmethan-azo-p-nitrobenzol.

Ich versuchte entsprechend vom Äthyloxanthron bzw. Äthyloxanthronchlorid ausgehend mein Produkt synthetisch zu erhalten; leider scheiterten die Versuche an der Reak-

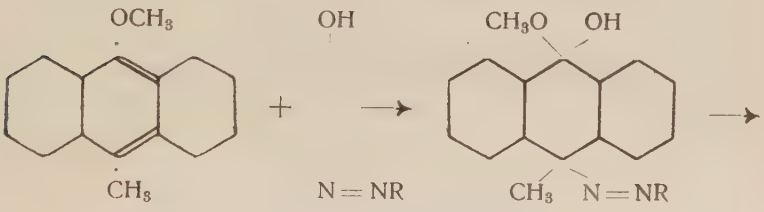
[29]) Journ. Am. Ch. Soc. 20, 780—789 (1898) und B. 36, 1088 ff. (1904).

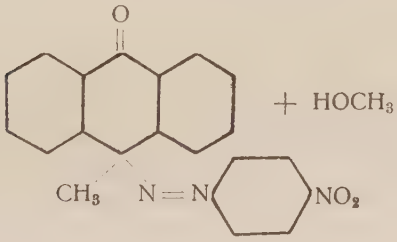
[30]) B. 37, 3337 und 40 (1904).

tionsträgheit des p-Nitrophenylhydrazins. Ich sah von weiterem ab, zumal die reduktive Spaltung zum Äthyloxanthron führte und auf diese Weise die Konstitution meiner Substanz als Äthylanthron-azo-p-nitrobenzol sichergestellt war.

Der dem Äthyl- entsprechend hergestellte Methyl-azokörper zeigte die gleichen Eigenschaften, so die charakteristische Verpuffung beim Schmelzen.

Die Kupplungsreaktion läßt sich durch folgende Bilder ausdrücken:





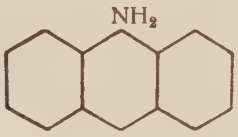
Derartige Azoverbindungen chinoider Körper sind bis jetzt nicht bekannt und Auwers[31]) bezweifelt sogar ihre Existenzfähigkeit. Die vorliegende Reaktion ist eine ganz neue Form der Kuppelung, die von großem theoretischen Interesse zu sein scheint, wird doch durch sie mit völliger Klarheit gezeigt, daß in diesem Fall der Kuppelungsprozeß eine Additionsreaktion ist.

[31]) Auwers und Michaelis, B. 47, 1275 (1914).

Experimenteller Teil.

A. Mesoanthramin und seine Derivate.

1. Darstellung des Mesoanthramins.



Das Ausgangsprodukt zum Mesoanthramin ist Mesonitroanthracen, das durch Nitrieren von Anthracen mit Salpeter-Schwefelsäure[32]) erhalten wird. Die Reduktion zu Mesoanthramin erfolgt durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung[33]). Die in der Literatur angegebene Ausbeute konnte ich verbessern.

40 g Nitroanthracen werden in 400 ccm Eisessig kochend gelöst. Dazu gibt man eine warme Lösung von 200 g Zinnchlorür in 200 ccm konzentrierter Salzsäure[34]). Nach wenigen Augenblicken entfärbt sich die anfangs intensiv gelbe Lösung fast vollständig und es scheiden sich gelbe glänzende

[32]) Dimroth, B. 34, 221 (1902).

[33]) Meisenheimer, Ber. 33, 3548 (1901) und Kaufler, B. 40, 526 (1907).

[34]) Sehr leicht vollzieht sich die Reduktion bei Anwendung einer mit gasförmiger Salzsäure gesättigten Lösung von Zinnchlorür in Eisessig.

Nädelchen ab, das Zinndoppelsalz. Man kocht zur Vollendung der Reaktion einige Minuten, läßt erkalten und filtriert. Die Kristalle werden mit Eisessig, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und sofort mit verdünntem Ammoniak in der Kälte zersetzt. Die gelb gefärbte freie Base wird durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol, zuletzt in der Wärme, in Lösung gebracht. Diese wird vom ausgeschiedenen Zinnhydroxyd abfiltriert, sehr stark gekühlt und durch allmähliches Zugeben von Eisstückchen das Mesoanthramin in reingelben Kristallen zur Abscheidung gebracht. Ausbeute 20 g reines Mesoanthramin. — Als Nebenprodukt wurde Anthron gewonnen, das sich aus dem Filtrat von dem Zinndoppelsalz auf Wasserzusatz abscheidet. Schmelzpunkt und Mischprobe mit reinem Anthron 150—151°.

2. Mesoanthraminbenzoat.

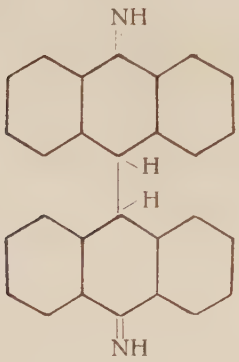
0,5 g Mesoanthramin werden mit wenig absolutem Alkohol zu einem homogenen Brei zerrieben und mit Benzoylchlorid versetzt, mit dem es momentan reagiert. Der Überschuß von Benzoylchlorid wird durch wiederholtes abwechselndes Aufkochen mit Natronlauge und Wasser entfernt, immer von neuem von der öligen Masse abgegossen und diese zuletzt durch Stehenlassen mit Alkohol zur Kristallisation gebracht. Gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 248 bis 249°. Die farblose Lösung in Alkohol wird beim Erwärmen gelb. Der Körper fluoresziert in keinem Lösungsmittel, auch nach dem Schmelzen nicht. Die alkoholische Lösung entfärbt Bromlösung.

0,3366 g gaben 14,9 ccm N (18°, 720 mm)

Berechnet für $C_{21}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 4,71	4,54.

3. Oxydation des Mesoanthramins mit Brom.

(Zum Dianthrondiimin).



Mesoanthramin wurde in Alkohol gelöst und in der Kälte mit alkoholischer Bromlösung versetzt, bis die Farbe nach Grün umschlug. Dann wurde durch einige Tropfen wässriger schwefliger Säure das Brom entfernt und mit verdünnter wässriger Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, mit Ammoniak gefällt und aus Toluol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 204—205°, identisch mit dem nach Kaufler und Suchannek[35]) aus Anthramin und Amylnitrit erhaltenen Dianthrondiimin vom Schmelzpunkt 204—205° (Kaufler 210°) Mischprobe 204—205°.

B. Dianthrondiimin und Diaminodianthryl.

1. Darstellung des Dianthrondiimin.

(Nach Kaufler und Suchannek[35]).

10 g Mesoanthramin werden in 100 ccm absolutem Alkohol[36]) warm gelöst, die ohne Rücksicht auf Auskristallisation abgekühlte Lösung mit der kalten Mischung von 7,5 g konz. Schwefelsäure in 5 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei sich ein Teil des Anthramins als Sulfat abscheidet. In Kältemischung läßt man unter beständigem Turbinieren im Verlauf einer halben Stunde 10,5 g Amylnitrit langsam zutropfen. Nach einer Stunde weiteren Rührens stellt man das Reaktionsgemisch mindestens 12 Stunden in den Eisraum, saugt ab, wäscht die graugelbe Masse mit wenig absolutem Alkohol und löst sie in warmem Wasser. Aus dem Filtrat kristallisiert nach längerem Stehen in der Kälte noch reichlich Substanz aus, die aber zum überwiegenden Teil aus Anthrachinon besteht. Die wässrige Lösung des Diimins wird unter Eiskühlung mit Ammoniak vorsichtig gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und in einem Schälchen im Vakuum über Chlorkalzium[37]) getrocknet. Ausbeute 5 g. Aus Toluol, in dem es nicht fluoresziert, mehrmals umkristallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 204—205°. Durch Reduktion mit Zinkstaub kehrt die Fluoreszenz des Mesoanthramins zurück.

In konz. Salzsäure kalt gelöst, scheiden sich nach einigem Stehen die würfelförmigen Kristalle des Chlorhydrates ab, das nach Analogie mit dem Bromhydrat[38]) als Dichlorhydrat des Dianthrondiimin anzusprechen ist.

---

[35]) B. 40, 529 (1907).

[36]) In einem Falle wurde nur 50 % der gewöhnlich erhaltenen Ausbeute erzielt. Vermutliche Ursache: Anwendung 96 %igen Alkohols.

[37]) Über Schwefelsäure verwandelte sich das Diimin leicht in eine braune, lackartige Masse, deren fluoreszierende Lösung in Toluol auf partielle Umlagerung zum Diamin schließen läßt, in verdünnten Säuren ist sie nur teilweise löslich.

[38]) B. 40, 531 (1907).

2. Einwirkung von Ammoniak auf Dianthron.

4 g Dianthron wurden mit 22 ccm konz. Ammoniak im Einschlußrohr 12 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt bestand aus tiefschwarzen Kristallen, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren, aus denen sie aber kristallinisch nicht wieder zu erhalten waren. Sie wurden deshalb in Alkohol gelöst und mit 25%iger alkoholischer Salzsäure versetzt, worauf sich ein Chlorhydrat in Gestalt von gelblichen Blättchen absetzte, die sich auf Ätherzusatz vermehrten. (In der Lösung befanden sich Spuren von Dianthrondiimin, das an dem typischen, weißflockigen Niederschlag mit Ammoniak erkannt wurde). Aus dem Chlorhydrat erhält man mit Natronlauge die freie Base in gelblichen Kristallen, die sich an der Luft bald verfärbten. Sie war schon durch die starke Fluoreszenz als Mesoanthramin erkenntlich, sie wurde identifiziert durch die Analyse des Chlorhydrats.

0,1876 g gaben 9,8 ccm N (17°, 720 mm)

Berechnet für $C_{14}H_{12}NCl$:	Gefunden:
Cl 6,12	5,82.

3. Oxydationsprodukt des Dianthrondiimin mit Brom.

0,5 g Dianthrondiimin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, geben mit Bromwasser einen rotgelben Körper. Dieser wird von schwefliger Säure wieder gelöst und ist unter Reduktion auch in Natronlauge mit gelber Farbe löslich, hierbei spaltet sich Bromwasserstoff ab, der mit Silbernitrat nachweisbar ist. In verdünnten Säuren geht das Oxydationsprodukt partiell in Lösung und hieraus fällt Ammoniak wieder das Diimin (aus Toluol umkristallisiert, Schmelzpunkt 186°), während Bromwasser den rotgelben Niederschlag wieder hervorruft. Am Licht färbt sich der erhaltene Körper rötlich, in Eisessig löst er sich mit grüner Farbe. Schmelzpunkt über 360°. Es gelang nicht, ihn umzukristallisieren, da er sich in tiefsiedenden Lösungsmitteln nicht löste und sich in hochsiedenden zersetzte. Von viel siedendem Alkohol wurde er gelöst, jedoch erwiesen sich die auskristallisierenden Nadeln als halogenfrei und wurden als Anthrachinon identifiziert.

Die Reinigung des zur Analyse gebrachten Produktes erfolgte durch Aufschwemmen in Alkohol, Äther und Aceton.

0,1470 g gaben 6,9 ccm N (18°, 707 mm)
0,1991 g „ 0,1051 AgBr
0,2632 g „ 0,1383 „

Berechnet für $C_{28}H_{18}N_2Br_2$:	Gefunden:
N 5,11	5,16
Br 29,52	22,46 u. 22,37.

Die Substanz kann nicht als einheitlich anzusprechen sein. Aus dem gefundenen Bromgehalt müßte man auf einen höheren Gehalt an Sauerstoff als 8 Atome schließen. Vermutlich ist partielle Zersetzung durch Hydrolyse eingetreten.

4. Einwirkung von Chromsäure auf Dianthrondiimin.

Das Diimin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Bichromatlösung behandelt. Das momentan entstehende gelbe Reaktionsprodukt (Schmelzpunkt über 350°) erwies sich als das chromsaure Salz des Diimins, das jedoch teilweise von heißem Wasser, mehr noch durch Einwirkung verdünnter Säuren in seine Komponenten gespalten wurde. Ammoniak fällt aus der sauren Lösung das Diimin aus, das durch die Fluoreszenz seines durch alkoholisches Kali entstehenden Umsetzungsproduktes erkannt wurde. — Durch längeres Kochen mit Eisessig und Bichromat wird das Diimin in Anthrachinon überführt.

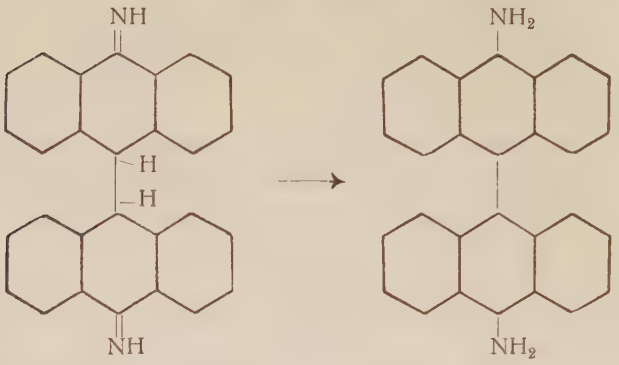
5. Dianthrondiimindibenzoat.

1 g durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigtes Dianthrondiimin wird mit wenig reinem Pyridin versetzt, in dem es sich spielend löst. Mit Benzoylchlorid entsteht bald ein gelbes Öl, das durch wiederholtes Auskneten mit verdünnter Salzsäure, Alkali und Wasser gereinigt wird, wobei es zuletzt kristallinisch erstarrt. In allen organischen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich bis auf Pyridin und Eisessig, in denen er sich auch nur äußerst schwer löst. Aus viel Eisessig umkristallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 236°.

0,1027 g gaben 4,6 ccm (17°, 722 mm)

Berechnet für $C_{42}H_{28}N_2N_2$:	Gefunden:
N 4,8	4,99.

6. Umlagerungsmethoden des Dianthrondiimin zum Diaminodianthryl.



0,5 g Dianthrondiimin wurden ungefähr eine Stunde am Rückflußkühler mit Eisessig erhitzt. Aus dem Filtrat entstand durch Wasser ein blaugrüner, flockiger Niederschlag, der sich partiell in hochsiedendem Benzin und in Toluol mit leuchtend grüner Fluoreszenz löste.

Eine Probe Dianthrondiimin färbt sich beim Erhitzen sofort dunkler; die Schmelze löst sich ebenfalls mit der für das isomere Diaminodianthryl charakteristischen Fluoreszenz in Toluol. Auch Kochen mit Natronlauge bewirkt die Umwandlung. Durch Kochen in Pyridin und Piperidin verwandelte sich das Diimin nur teilweise und unscharf in das Diamin. Erst durch Kalizusatz wurde es völlig bewirkt. Zur präparativen Umlagerung geeignet ist methylalkoholisches Kali.

Darstellung des Diaminodianthryl.

5 g Dianthrondiimin werden mit 40 ccm 25%igem methylalkoholischem Kali eine Stunde am Rückflußkühler gekocht; schon beim Übergießen färbt es sich gelb und verwandelt sich bald in ein einheitlich gelbes, gut kristallisiertes Produkt. Nach einigen Stunden Erkaltens wird abgesaugt, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol zeigen die goldgelben Blättchen den Schmelzpunkt 334° (Zusammensintern bei 324°). Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich, aus diesem Grunde wurde Bleichromat verwendet.

0,1254 g gaben 0,4010 g CO_2 und 0,0616 g H_2O
0,1695 g „ 10,4 ccm N (15°, 720 mm)
0,1071 g „ 6,8 ccm N (18°, 712 mm).

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C 87,50	87,22
H 5,21	5,48
N 7,29	7,02 u. 6,98.

Die Identität meines Diaminodianthryl mit dem Gimbelschen[39]) wurde wie folgt bewiesen:

1. Mit konz. Salzsäure entsteht ein farbloses Chlorhydrat, das auf Wasserzusatz die gelbgefärbte Base freigibt.

2. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht aus der alkoholischen Lösung der Base das Pikrat, das sich in schön rotbraunen Kristallen abscheidet; durch Alkali wird die freie Base regeneriert.

Gimbel erhielt von seinem Körper dieselben Derivate, wie auch bei der Oxydation Anthrachinon[40]), wodurch die Konstitution bewiesen wurde. Abgesehen von dem etwas höheren Schmelzpunkt (Gimbel 309°), der wohl auf größere Reinheit zurückzuführen ist, zeigt unser Produkt genau gleiche Eigenschaften, vor allem die äußerst intensive grüne Fluoreszenz.

7. Oxydationsversuche.

a) Chromsäure.

Durch Lösen in Eisessig läßt sich Diaminodianthryl mit Chromsäure nicht direkt in Anthrachinon überführen. Es gelingt jedoch, nach Lösen des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure-Chromsäure durch Hinzugeben von einigen Eisstückchen und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumhydrosulfit die rote Farbe des Hydroanthrachinons hervorzurufen.

---

[39]) B. 20, 2433 (1887). [40]) Siehe unten.

b) Mit Brom.

Eine Probe Diaminodianthryl wurde in Alkohol gelöst und mit Bromwasser behandelt. Es entstand ein dunkelrotgelber Körper, der bei Entfernung des Bromüberschusses mit schwefliger Säure hellgelb wurde. Auch aus der Aufschwemmung des Diamins in verdünnter Salzsäure war das Oxydationsprodukt mit Bromwasser in rotgelber Farbe zu erhalten; in diesem Falle färbte es sich schon bei Neutralisation mit Ammoniak hellgelb. Eine Fluoreszenz zeigte der Körper im Gegensatz zum Amin nicht. In verdünnter Salzsäure ist er leichter löslich als dieses, die Lösung ist gelb, Ammoniak fällt das Produkt wieder hell. Das Oxydationsprodukt bildet ein gelbes Nitrat und schön orangegelbes Sulfat. Nach der Reinigung durch Lösen in Toluol und Fällen mit Gasolin entstand ein rötliches Pulver, das sich bei 225—230° schwärzte. Schmelzpunkt über 360°.

Die Reduktion sowohl mit einem Überschuß von schwefliger Säure führte zum Diamin zurück, als auch entstanden mit Zinkstaub und Eisessig die goldgelben Kristalle des Diamins, die an ihrer fluoreszierenden Lösung in Toluol leicht erkannt wurden. War das Oxydationsprodukt bereits scharf getrocknet, so widerstand es Reduktionsversuchen.

c) Mit Silberoxyd.

Eine Lösung von 0,5 g Diamin in möglichst wenig Toluol verlor bei Schütteln auf der Maschine mit gereinigtem Silberoxyd schon in ungefähr einer Stunde völlig die Fluoreszenz. Da mit Gasolin aus der Lösung nur minimale Spuren des Oxydationsproduktes isoliert werden konnten, die sich unter dem Mikroskop als gut ausgebildete Oktaeder erwiesen, wurde das Silberoxyd untersucht und festgestellt, daß es das Oxydationsprodukt stark absorbierte. Bei Lösung des Silberoxyds in verdünnter Salpetersäure hinterblieb ein gelbes Salz, während die Lösung bei einigem Stehen nur wenig Oxydationsprodukt in rötlichen Flocken abschied. Das gelbe Salz läßt sich aus Toluol umkristallisieren. Es ist vermutlich das Nitrat des Oxydationsproduktes. Die Darstellung der freien Base aus ihm gelang nicht.

d) Mit Bleidioxyd.

0,5 g Diamin in 30 ccm Toluol gelöst, wurden mit 4 g Bleidioxyd bis zum Verschwinden der Fluoreszenz am Rückflußkühler gekocht (1—2 Stunden) und heiß filtriert. Es schieden sich schwach gefärbte Kristalle ab. Die Adsorptionsfähigkeit des Bleidioxyd machte sich unliebsam bemerkbar. Die Oxydation wurde auch in Chloroform und in Äther ausgeführt. Da das Produkt nicht umzukristallisieren war, wurde es aus möglichst reinen Reagenzien hergestellt und so nach Trocknen im absoluten Vakuum der Analyse unterworfen, woraus sich — in Verbindung mit seiner äußerst schwierigen Verbrennbarkeit — die schlechten Resultate ergeben.

Mikroanalysen nach Pregl:

5,483	mg	gaben	16,008	mg	CO_2	und	2,288	mg	H_2O
8,055	„	„	23,617	„	„	„	3,325	„	„
7,505	„	„	21,754	„	„	„	2,811	„	„
6,638	„	„	19,290	„	„	„	2,795	„	„
5,413	„	„	0,279	ccm	N	(28^0, 725	mm)		
4,428	„	„	0,279	„	„	(26^0, 725	„)		

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_2$:		Gefunden:			
C	80,57	79,64	79,93	79,05	79,3
H	4,8	4,67	4,62	4,19	4,6
N	6,7	5,57	6,77.		

Bei der schwierigen Zugänglichkeit des Materials mußte die Konstitutionsbestimmung leider offen gelassen werden. Eine Oxydation am Kerne kann ebensogut angenommen werden, als an den Stickstoffatomen (Oxamin?).

8. Diazotierung und Kuppelungen des Diaminodianthryl.

Zur Diazotierung mit Natriumnitrit wurden 1 g Diaminodianthryl in 2 ccm konz. Salzsäure unter geringem Wasserzusatz zerrieben. Dazu wurde $^1/_2$ normale Natriumnitritlösung bei Zimmertemperatur zufließen gelassen. Der mit β-Naphtol in Natronlauge entstehende blaue Farbstoff wurde zur Analyse gebracht. Schmelzpunkt über 360^0, bei

325° tritt Verkohlung ein. Die Reinigung konnte nur durch Aufschwemmen mit 30 %igem Alkohol und Auswaschen mit Wasser bewerkstelligt werden.

Das Diazotat gab gekuppelt:

mit Resorcin: Rote Farbe der Lösung,
„ α-Naphtol: „ „ „ „
„ β-Naphtol: Tiefblaue Farbe der Lösung,
„ Anthron: Intermediäre Grünfärbung,
„ Phenol: Rote Färbung der Lösung.

Mit Anilin, β-Naphthylamin und p-Bromphenol kuppelte es nicht. Längeres Kochen in salz- und essigsaurer Lösung zerstört das Diazotat. Auch Zink und schweflige Säure zerstören es vollkommen, das Diamin bildet sich jedoch in keinem Falle zurück. Mit Natronlauge behandelt, entstehen schwarze Flocken, die nicht weiter untersucht wurden (Dianthron war es nicht, da der hierfür charakteristische Farbenumschlag in Xylol nicht eintrat).

Mikroanalysen nach Pregl:

5,405 mg gaben 16,107 mg CO_2 und 2,415 mg H_2O
4,211 „ „ 0,261 ccm N (19°, 713 mm)
4,215 „ „ 0,238 ccm N (19°, 718 mm)
3,341 „ „ 0,197 ccm N (18°, 714 mm)

Ber. für	$C_{48}H_{30}N_4O_2$:	$C_{38}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden:		
C	83,0	84,4	81,28		
H	4,61	4,4	4,61		
N	8,07	5,2	6,67	6,25	6,50.

Da der Stickstoffgehalt zwischen 6 und 7 % in keinem denkbaren Falle auf eine Formel zu bringen ist, muß der Farbstoff als eine Mischung von einfach und doppelt gekuppeltem Diaminodianthryl angesehen werden.

9. Diaminodianthryl-dibenzoat.

Dieser Körper wird aus der Toluollösung des Diaminodianthryls, auch aus Pyridinlösung, in dem das Diamin ganz überraschend löslich ist, durch Verreiben mit Benzoylchlorid

erhalten. Mit Wasser gefällt, verschiedene Male mit Natronlauge und verdünnter Salzsäure abwechselnd ausgekocht, erstarrt das Öl zuletzt auf Alkoholzusatz. Gelbliche pulverige Masse, Schmelzpunkt über 350° ohne Verfärbung. Das Benzoat ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, es wurde durch Aufschwemmen und Verreiben mit Methylalkohol gereinigt.

Mikroanalysen nach Pregl:

7,140 mg	gaben	21,750 mg	CO_2	und	2,770 mg	H_2O		
5,321 „	„	16,240 „	„	„	2,195 „	„		
6,795 „	„	20,818 „	„	„	2,589 „	„		

Berechnet für $C_{42}H_{28}N_2O_2$: Gefunden:

C 85,13 83,08 83,2 83,57

H 4,73 4,34 4,58 4,26.

(Berechnet für Monobenzoat C 86,1 H 5,0).

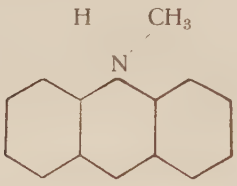
10. Versuche zur Rückverwandlung des Diaminodianthryl in das Dianthrondiimin.

0,2 g Diamin wurden mit überschüssiger konz. Salzsäure stehen gelassen und nach 24 Stunden das Chlorhydrat mit Wasser versetzt. Es hinterblieb nur gelbes, in verdünnter Salzsäure unlösliches Diaminodianthryl; das isomere in verdünnter Salzsäure lösliche Imin war nicht entstanden, durch Ammoniak wurde kein Niederschlag hervorgerufen. Auch längeres Stehenlassen mit konz. Salzsäure und auch stundenlanges Kochen am Rückflußkühler führte nicht zum Ziel. Hierbei wurde jedoch festgestellt, daß sich das Diamin zu einem kleinen Teil in verdünnter Salzsäure löst, wenn es lange damit behandelt war, und sich aus der Lösung in gelblichen Flocken mit Ammoniak fällen läßt.

Es wurde auch versucht, die Umwandlung mit konz. Schwefelsäure zu erreichen. Hierbei trat allmählich Rotfärbung der Lösung auf, vermutlich das oben beschriebene Oxydationsprodukt.

C. Dimethyldianthrondiimin und Dimethyl diaminodianthryl.

1. Darstellung des Methylmesoanthramin.



Analog der ursprünglichen Darstellung des Anthramins aus Anthron und Ammoniak[41]) wurden 5 g Anthron in Alkohol mit der doppelten als theoretisch erforderlichen Menge Methylamin (5 ccm 31—33 %iger wässriger Lösung) im Einschlußrohr 8 Stunden auf 150° erhitzt. Da dies nicht den gewünschten Erfolg hatte (es entstand nur Anthron), wurden in einem zweiten Versuch 4 g Anthron mit einem fast 3fachen Überschuß Methylamin (10 ccm obiger Lösung) 12 Stunden auf 215—220° erhitzt und als Parallelversuch nach Goldmann 3 g Anthron mit 30 ccm konz. wässrigem Ammoniak in Einschlußröhren erhitzt. Im Methylaminrohr befanden sich dicke Schmieren und gelbe Kristalle. Da durch Umkristallisation aus Aceton nur Anthrachinon entstand, und auch durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Eis kein reines Präparat erhalten werden konnte, wurde der gesamte Rohrinhalt in möglichst wenig lauwarmem Alkohol gelöst und abfiltriert. Beim Abkühlen schied sich etwas Anthron aus. Wird nun mit stark rauchender, mindestens 25 %iger alkoholischer Salzsäure versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit in schlechter Ausbeute das Methylmesoanthraminchlorhydrat in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 225° ab, die sich auf Ätherzusatz ver-

[41]) B. 23, 2523 (1890).

mehren. Aus dem Chlorhydrat gelang die Darstellung der freien Basen durch Schütteln mit Äther und Alkali. Durch rasches Verdampfen des Äthers im kalten Gebläsestrom erhält man die Base in Gestalt von schwefelgelben Nadeln, die gegen 85° zusammensintern und bei 90° schmelzen. In allen Lösungsmitteln ist die Substanz gut löslich, in wenig Äther z. B. zerfließt sie bereits. Da sie äußerst empfindlich ist (schon bald tritt — auch im Exsikkator — Bräunung ein), wurde das Chlorhydrat zur Analyse gebracht.

0,1948 g gaben 0,5300 g CO_2 und 0,1055 g H_2O,
0,2453 g „ 11,9 ccm N (18°, 721 mm).

Berechnet für $C_{15}H_{14}NCl$:	Gefunden:
C 74,00	74,20
H 5,8	6,05
N 5,73	5,40.

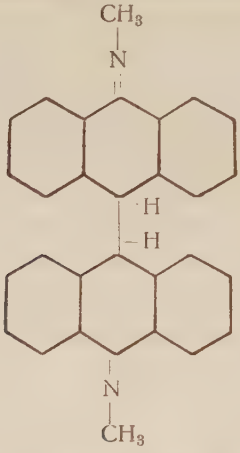
2. Einwirkung von Methyljodid und Dimethylsulfat auf Mesoanthramin.

0,5 g Mesoanthramin in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 0,4 g (etwas mehr als theoretisch erforderlich) Methyljodid versetzt und einige Zeit stehen gelassen: Es wurden schwarze Kristalle erhalten, die jedoch aus nicht umgesetztem Amin bestanden. Mit überschüssigem Jodmethyl entstanden gelbe Kristalle, die größtenteils aus Anthrachinon bestanden.

0,5 g Mesoanthramin in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden längere Zeit mit 1 ccm Dimethylsulfat stehen gelassen. Die gebildeten braunen Kristalle bestanden größtenteils aus Anthrachinon.

Um nun festzustellen, ob sich bei einer dieser Methylierungsmethoden Methylmesoanthramin gebildet hatte, wurde mit den ganzen Reaktionsflüssigkeiten die bekannte Oxydation mit Brom angewandt. Die gebildeten Produkte, beide Schmelzpunkte ca. 180°, erwiesen sich als Dianthrondiimin, wodurch bewiesen war, daß eine Methylierung in keinem Falle stattgefunden hatte.

3. Darstellung des Dimethyldianthrondiimin.



Die alkoholische Lösung von Methylmesoanthramin wurde mit Brom behandelt und der Überschuß desselben durch schweflige Säure abgestumpft. Durch Zusatz von reichlich Wasser schied sich eine größere Menge Anthrachinon ab. Durch Ammoniak wurden aus der Lösung gelbliche Flocken ausgeschieden, die nach dem Trocknen im Chlorkalziumexsikkator (über Schwefelsäure bildet sich leicht eine schwarze lackartige Masse) ein gelbliches amorphes Pulver bildete. Schmelzpunkt unscharf 110—120°. Zur Analyse wurde es gereinigt durch wiederholtes Lösen in verdünnter kalter Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Trocknen im absolutem Vakuum. Die Lösung des reinen Präparates in Toluol zeigt keine Fluoreszenz.

Mikroanalysen nach Pregl:

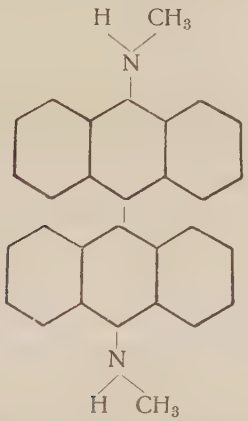
4,53 mg gaben 0,123 mgr Asche, 13,62 mg CO_2 und 2,10 mg H_2O,
0,1663 g „ 0,5154 g CO_2 und 0,0801 g H_2O,
0,167 g „ 8,7 ccm N (17°, 718 mm),
3,407 mgr „ 0,171 ccm N (18°, 717 mm).

Berechnet für $C_{30}H_{24}N_2$:		Gefunden:	
C	87,37	84,16[42])	84,53
H	5,82	5,32[42])	5,39
N	6,79	5,79	5,56.

[42]) 2,65 % Asche, C- und H-Gehalt bezogen auf aschefreie Substanz.

Angesichts der schweren Verbrennlichkeit der Substanz, von der man sich schon beim Verbrennen am Kupferdraht überzeugen kann, mußte ich mich mit diesem Resultat begnügen.

4. Darstellung des Dimethyldiaminodianthryl.



Die Umlagerung des Dimethyldianthrondiimin in das desmotrope Dimethyldiaminodianthryl erfolgt genau entsprechend der des einfachen Diimins:

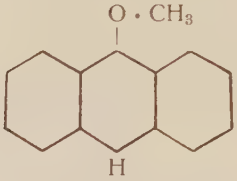
Durch Schmelzen im Röhrchen und Aufnehmen in Toluol erscheint die charakteristische Fluoreszenz, die beim methylierten Körper noch intensiver ist als beim einfachen. Wie dort verschwindet auch hier die Fluoreszenz auf Bromzusatz vollständig. Durch Kochen mit Eisessig, Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Aufnehmen des Niederschlags in Toluol wird aus dem Diimin ebenfalls das fluoreszierende Diamin erzeugt.

Die präparative Darstellung wurde durch Kochen des Diimins mit alkoholischem Kali versucht. Die nunmehr viel intensiver gelb gefärbte Substanz löste sich unter Fluoreszenz leicht in Alkohol, Toluol und Xylol, jedoch gelang es nicht, sie hieraus umzukristallisieren. Die Substanz schien jedoch durch ihre Reaktionen hinreichend als Dimethyldiaminodianthryl gekennzeichnet.

D. Methylierung des Anthrons.

1. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthron.

Anthranolmethylaether.



Da die Methylierungsmethode durch Schütteln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung selbst bei dreitägigem Schütteln versagte, wurde wie folgt in der Hitze verfahren: 2 g Anthron in wenig siedendem Alkohol gelöst werden mit Alkali versetzt, wobei die Gelbfärbung des Anthranols auftritt. Nun wird wenig Dimethylsulfat zugesetzt und die heftig reagierende und aufschäumende Flüssigkeit unter Zugabe weiteren Dimethylsulfats bis zur Entfärbung geschüttelt. Es wird wieder alkalisch gemacht und wie oben so lange verfahren, bis die Natronlauge keine Färbung mehr hervorbringt, d. h. alles Anthron umgesetzt ist. Hierzu sind etwa 6 g Dimethylsulfat erforderlich. Gegen Ende der Reaktion treten weiße Kristalle auf, die sich beim Erkalten vermehren. Sie werden abgesaugt und mit verdünnter Lauge und Hydrosulfit zweimal ausgekocht, wobei wenig Anthrachinon in Lösung geht. Die Kristalle sind nach mehrmaligem Umkristallisieren aus äußerst wenig hochsiedendem Benzin feste, derbe Blätter vom Schmelzpunkt 94°. Ausbeute 1,5 g an reinem Produkt. Die alkoholische Lösung fluoresziert blau, in Säuren ist die Substanz unlöslich. Die Analysen ergaben, daß der Körper der Methyläther des Anthrons war.

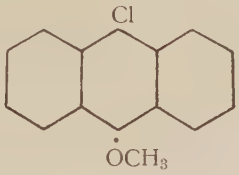
Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0,2088 g gaben 0,2286 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O$:		Gefunden:	
C	86,49	86,47	86,80
H	5,7	5,86	6,07
CH_3	7,21	7,00.	

2. Chlorderivat des Anthranolmethyläthers.

Anthranol-9-chlor-10-methylaether.



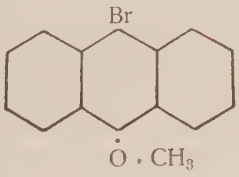
2 g Anthranolmethyläther werden in wenig Benzol gelöst und in der Siedehitze mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (ungefähr 2 g) versetzt. Unter stürmischem Aufbrausen reagiert der Äther. Nach kurzem Kochen wird die Flüssigkeit im Vakuum eingeengt und in einer Schale am kalten Gebläsestrom rasch zur Kristallisation gebracht. Aus Ligroin, in dem eine äußerst schwache Fluoreszenz bemerkbar ist, umkristallisiert zeigen die derben gelblichen Kristalle den Schmelzpunkt 154°. Durch die Analyse und eine qualitative Methoxylbestimmung nach Zeisel wurde die Substanz als Anthranol-9-chlor-10-methyläther bestimmt.

0,1286 g gaben 0,808 AgCl,
0,2047 g „ 0,5539 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$:	Gefunden:
Cl 15,3	15,57
C 73,96	73,80
H 4,54	4,67.

3. Bromderivat des Anthranolmethyläthers.

Anthranol-9-brom-10-methylaether.



0,5 g Anthranolmethyläther in äußerst wenig (1 ccm) Schwefelkohlenstoff gelöst, wird mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise unter starker Kühlung versetzt, bis die Bromfarbe bestehen bleibt. Es kristallisieren weiße Kristalle aus, die sich auf Zusatz von Gasolin vermehren. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man 0,4 g Bromprodukt vom Schmelzpunkt 145°. Die Lösungen fluoreszieren sehr schwach. Nachdem das Vorhandensein einer Methoxylgruppe nach Zeisel qualitativ nachgewiesen war, wurde der Körper als Anthranol-9-brom-10-methyläther identifiziert.

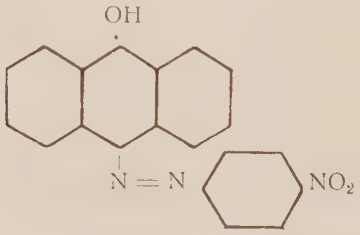
0,1710 g gaben 0,1139 g AgBr
0,1544 g „ 0,1036 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{11}OBr$:	Gefunden:	
Br 27,84	28,34	28,42

4. Kuppelungen mit Anthranolmethyläther.

Da Benzoldiazoniumchlorid mit Anthranolmethyläther nicht reagierte, wurde der Versuch mit p-Nitrophenyldiazotat angestellt.

p-Nitrophenyl-azoanthranol.



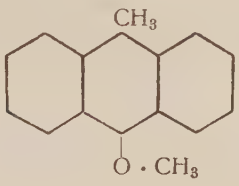
0,3 g Äther in Eisessig gelöst und mit soviel Wasser versetzt, als ohne Auskristallisation der abgekühlten Lösung möglich ist, wird mit der Lösung der molekularen Menge Diazotat (0,3 g) in Eisessig einige Zeit sich selbst überlassen. Die anfänglich tiefviolette Färbung hellt sich allmählich auf und 0,2 g Farbstoff fallen in schönen gelben bis roten Kri-

stallen aus, die aus Essigester umkristallisiert den Schmelzpunkt 242° zeigen.

Der Körper war nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Reaktion (mit Alkali Blaufärbung) identisch mit dem von Kaufler und Suchannek[43]) aus Anthron dargestellten Farbstoff.

5. Einwirkung von Methyljodid auf Anthron.

Methylanthranolmethylaether.



Nach der Vorschrift von Hallgarten zur Darstellung des Dimethylanthron[44]) werden 12 g Anthron mit einer Lösung von 12 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 40 g Methyljodid $3^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler in lebhaftem Sieden gehalten. Läßt man nun längere Zeit (fast zwei Tage) stehen, so entstehen neben einer geringen Menge eines dunklen Öles gut ausgebildete Kristalle (wechselnde Ausbeute, höchstens 10 g). Die Substanz zeigt, durch zweimaliges Kochen mit Natronlauge und Hydrosulfit von Anthron und Anthrachinon befreit und wiederholt aus Ligroin umkristallisiert, den Schmelzpunkt 147°. Durch die blaue Fluoreszenz der Lösung des Körpers und seine Fähigkeit, Brom zu addieren, erhellt, daß er mit dem Hallgartenschen Dimethylanthron nicht identisch ist. Er wurde durch Analysen und Methoxylbestimmungen nach Zeisel als Anthranol-9-methyl-10-methyläther bestimmt.

[43]) B. 20, 524/25 (1887).
[44]) B. 21, 2508 (1898).

0,2042 g gaben 0,6430 g CO_2 und 0,1163 g H_2O
0,1921 g „ 0,6079 g CO_2 „ 0,1110 g H_2O
0,1502 g „ 0,1436 g AgJ
0,2245 g „ 0,2375 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O$:		Gefunden:	
C	86,49	85,88	86,31
H	6,30	6,37	6,46
CH_3	6,79	6,1	6,78.

Um zu versuchen, das von Hallgarten beschriebene Dimethylanthron vom Schmelzpunkt 94° zu erhalten, wurde bei Wiederholung der Versuche das Öl und die (zuerst nur wenig zahlreichen) Kristalle sofort nach dem Kochen von der Reaktionsflüssigkeit getrennt. Die Kristalle erwiesen sich als reiner Methylanthranolmethyläther vom Schmelzpunkt 147°, während aus dem Öl durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Ligroin ein darin leicht löslicher Körper vom Schmelzpunkt 95° in sehr geringer Ausbeute herauspräpariert wurde, der sich nicht mit Brom verband und dessen Lösung nicht fluoreszierte. Es war das Dimethylanthron, das Hallgarten als einziges Produkt der Methylierung erhalten hat[45]).

Mikroanalyse nach Pregl:

8,720 mg gaben 27,455 mg CO_2 und 4,94 mg H_2O

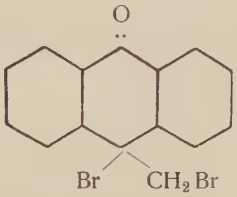
Berechnet für $C_{16}H_{14}O$:	Gefunden:
C 86,49	85,87
H 6,30	6,33.

Da der ebenfalls bei 95° schmelzende Anthranolmonomethyläther denselben Prozentgehalt an Kohlenstoff wie Dimethylanthron enthält, wurde der Mischschmelzpunkt genommen, der (gegen 80°) darlegte, daß die Substanzen verschiedenartig sind.

[45]) Aus den zwischen 100 und 140° schmelzenden Anteilen der fraktionierten Kristallisation läßt sich über das Pikrat der Methylanthranolmethyläther isolieren. Vgl. hierzu S. 56 die Darstellung des entsprechenden Äthylkörpers.

6. Bromderivat des Methylanthranolmethyläthers.

Brommethylbromanthron.



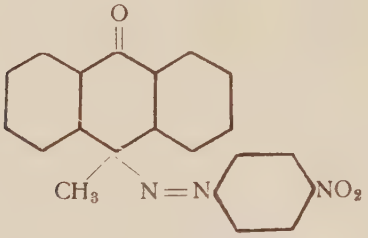
1 g Methylanthranolmethyläther, in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, wird mit bromhaltigem Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung bis zur bleibenden Rötung versetzt. Es fallen bald gelbe Kristalle aus, die mit kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus wenig Chloroform umkristallisiert werden. Durchsichtige Kristalle vom Schmelzpunkt 140 bis 142° unter Verkohlung und Bromwasserstoffentwicklung, Schwärzung bei 120°. Die Mikroanalysen nach Pregl ließen auf obige Formulierung des Körpers als Brommethylbromanthron schließen.

5,402 mg gaben 5,54 mg AgBr
5,010 „ „ 5,137 „ „
5,578 „ „ 10,09 „ CO_2 und 1,46 mg H_2O
Methoxylbestimmung negativ.

Berechnet für $C_{15}H_{10}OBr_2$:		Gefunden:	
Br	43,71	43,65	43,63
C	49,19	49,33	
H	2,73	2,93.	

7. Kupplung des Methylanthranolmethyläthers.

Methylanthron-azo-p-nitrobenzol.



Man löst 1 g Methylanthranolmethyläther in Eisessig, kühlt und versetzt mit der Lösung von 1 g p-Nitrophenyldiazotat in Eisessig. Die sofort eintretende Bräunung macht bald einer roten Farbe Platz. Bei längerem Reiben scheiden sich gelbe Kristalle ab, die aus kaltem Chloroform, in dem sie spielend löslich sind, mit Gasolin in Form langer orangefarbener Plättchen ausgeschieden werden. Sie schmelzen, indem sie unter Verpuffung Gas entwickeln, zu einer roten Flüssigkeit. Ausbeute 0,6 g reines Produkt.

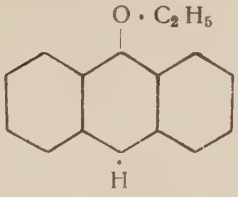
0,1740 g gaben 18,1 ccm N (15°, 713 mm)
0,1664 g „ 0,4275 CO_2 und 0,0688 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
N 11,76	11,57
C 70,58	70,07
H 4,20	4,63.

E. Äthylierung des Anthrons.

1. Einwirkung von Äthylsulfat auf Anthron.

Anthranolaethylaether.



5 g Anthron werden in wenig Alkohol heiß gelöst und wie beim Alkylieren mit Methylsulfat (s. S. 46) in der Hitze in alkalischer Lösung mit Diäthylsulfat äthyliert, wozu etwa 8 g verbraucht werden. Beim Erkalten entstehen reichlich Kristalle und ein dickflüssiges Öl. Die Kristalle aus Methylalkohol umkristallisiert, zeigen den Schmelzpunkt 73°, während das Öl aus Gasolin in sehr großen gelblichen klaren Tafeln kristallisiert (Schmelzpunkt 73°), die aus Methylalkohol weiße Nadeln, ebenfalls vom Schmelzpunkt 73°, bilden. Die Mischprobe 73° zeigte die Identität der beiden Reaktionsprodukte. Gesamtausbeute 3,5 g reines Produkt.

0,2892 g gaben 0,5682 g CO_2 und 0,1031 g H_2O
0,1703 g „ 0,5398 g CO_2 und 0,0936 g H_2O.

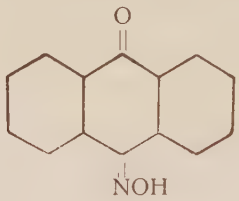
Berechnet für $C_{16}H_{14}O$:	Gefunden:	
C 86,49	85,92	86,44
H 6,31	6,10	6,15.

2. Derivate des Anthranoläthyläthers.

Die Kuppelung des Anthranoläthyläthers mit p-Nitrophenyldiazotat wurde wie beim entsprechenden Methyläther vorgenommen. Man erhält den Farbstoff nach dem Umkristallisieren aus Essigester in schönen glänzenden roten Kristallen vom Schmelzpunkt 332°. Durch Mischprobe und Reaktion (Blaufärbung mit Alkali) ist die Identität mit dem sowohl aus Anthron als auch aus Anthranolmethyläther entstehenden p-Nitrophenyl-azoanthranol erwiesen.

Durch Bromierung des Anthranoläthyläthers in Schwefelkohlenstoff entsteht ein sehr unbeständiges Produkt, das leicht Brom und Bromwasserstoff abspaltet und beim Umkristallisieren aus Essigester völlig in Anthrachinon überführt wird.

Anthrachinonoxim.



Löst man Anthranoläthyläther in Eisessig und versetzt mit etwas Amylnitrit und ein bis zwei Tropfen konz. Salzsäure, so fällt nach einer stürmischen Reaktion bald ein kristallinischer Niederschlag, der aus Benzol-Ligroin umkristallisiert den Schmelzpunkt 238° zeigt. Nach Reaktionen (gelb bis rot gefärbte Lösungen in Natronlauge und konz. Schwefelsäure) und Analyse ist der Körper identisch mit Anthrachinonoxim[46]).

Mikroanalysen nach Pregl:

4,710 mg gaben 12,80 mg CO_2 und 1,655 mg H_2O
4,580 mg „ 12,53 mg CO_2 und 1,475 mg H_2O.

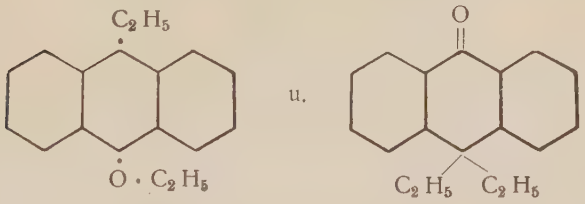
[46]) Meisenheimer, A. 323, 232.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2N$:	Gefunden:	
C 75,3	74,12	74,61
H 4,0	3,93	3,60.

3. Einwirkung von Äthyljodid auf Anthron.

(Nach Goldmann[47]).

Aethylanthranolaethylaether und Diaethylanthron.



20 g Anthron werden mit der heißen Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm Wasser übergossen und erhitzt, wobei völlige Lösung eintritt. Dann wird mit 50 g Äthyljodid 8 Stunden am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten. Das nun entstandene Öl wird mit heißem Wasser mehrmals durchgespült, dann zweimal mit verdünntem Alkali und Hydrosulfit aufgekocht, zuletzt wieder mit warmem Wasser mehrmals gewaschen. Darauf wird das Öl in Äther aufgenommen, filtriert, getrocknet und abgedampft. Löst man das Öl in Gasolin und läßt längere Zeit im Kältegemisch stehen, so scheiden sich wasserklare, große Kristalle aus, die aus Ligroin-Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 135° zeigen. Goldmann fand 136° und identifizierte den Körper als Diäthylanthron. Die Eigenschaften desselben, er reagiert nicht mit Brom und seine Lösungen fluoreszieren nicht, bestätigen diese Formulierung. Ausbeute 2 g.

---

[47]) B. 21, 1179 und 2506 (1888).

Aus dem Reste des Öles[48]) wird durch Versetzen mit einer heißen alkoholischen Pikrinsäurelösung das Pikrat eines Körpers abgeschieden, das durch längeres Erhitzen mit verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbad ein Produkt liefert, das aus verdünntem Alkohol oder Gasolin wiederholt umkristallisiert, den Schmelzpunkt 84° (Goldmann 77°) zeigt. Goldmann beschreibt den stark fluoreszierenden Körper als Äthylanthranoläthyläther, was durch die Verbrennung bestätigt wurde. Ausbeute 4 g.

0,1785 g gaben 0,5630 g CO_2 und 0,1133 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O$:	Gefunden:
C 86,4	86,02
H 7,2	7,11.

Der nunmehr übrig bleibende Teil des Öles wurde mit verdünntem Ammoniak in der Wärme von der überschüssigen Pikrinsäure getrennt, mit Wasser durchgespült, in Äther aufgenommen, von etwas gebildetem Anthrachinon abfiltriert und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Mit viel Gasolin versetzt, fällt bei längerem Stehen im Kältegemisch ein rotbraunes Pulver, gemischt mit großen, gelben, klaren Kristallen, die sich durch Schmelzpunkt 137° und Mischprobe mit Diäthylanthron als solches erwiesen.

Ich vermutete in dem hinterbleibenden Öl den Monoäther des Anthranols. Da er jedoch aus dem Öl auf keine Weise kristallinisch zu erhalten war, erbrachte ich den Nachweis seiner Anwesenheit durch Überführung in den Farbstoff durch Kuppeln mit p-Nitrophenyldiazotat. Auch hier erhielt ich dieselben roten Kristalle des p-Nitrophenylazoanthranols[49]).

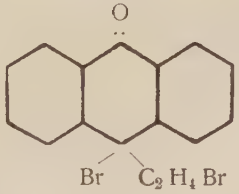
[48]) Ursprünglich von Goldmann einheitlich als Anthranoläthyläther beschrieben, B. 21, 1179 (1888), später B. 21, 2506 widerrufen. Er verarbeitet hier das Öl wie oben mit Pikrinsäure zu Äthylanthranoläthyläther, ohne eine Aufklärung über den Monoäther zu geben.

[49]) Siehe Seite 48 und 54.

4. Derivate des Äthylanthranoläthyläthers.

Bromäthylbromanthon.

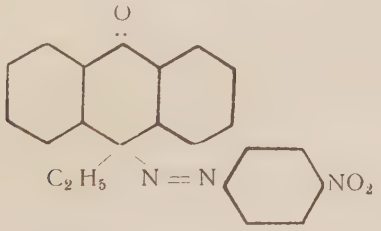
Der Äthylanthranoläthyläther in eiskaltem Schwefelkohlenstoff bromiert, liefert einen Niederschlag, der beim Erwärmen auf Zimmertemperatur Bromwasserstoff abspaltet und dann, aus Essigester umkristallisiert, schöne wasserklare Kristalle vom Schmelzpunkt 125° bildet. Nach Analogie mit dem Bromierungsprodukt des Methylanthranolmethyläthers ist der Körper wahrscheinlich als Bromäthylbromanthron anzusprechen:



Mit Amylnitrit reagiert der Äthylanthranoläthyläther nicht. Das entstehende Produkt erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe 82° als unverändertes Ausgangsmaterial.

Kupplung des Äthylanthranoläthyläthers.

Äthylanthron-azo-p-nitrobenzol.



Bei einem Versuche zur Kupplung des Äthylanthranoläthyläthers mit p-Nitrophenyldiazotat erfolgte auf anfängliche Braunfärbung bald Umschlag zum Roten. Nach 12stündigem Stehen waren rote Nadeln entstanden, die bei 121° unter heftiger Stickstoffabspaltung verpuffen; es hinterbleibt eine klare

rote Schmelze. Bei Wiederholung der Darstellung wurden die Gefäßwandungen lange mit dem Glasstab gerieben, bis eine plötzliche reichliche Kristallabscheidung eintrat. Das Produkt wurde in Chloroform kalt gelöst, woraus auf Gasolinzusatz lange prachtvolle orangerote bis rote Kristalle sich langsam ausschieden[50]). Ausbeute 0,6 g reines Produkt aus je 1 g Diazotat und Äther.

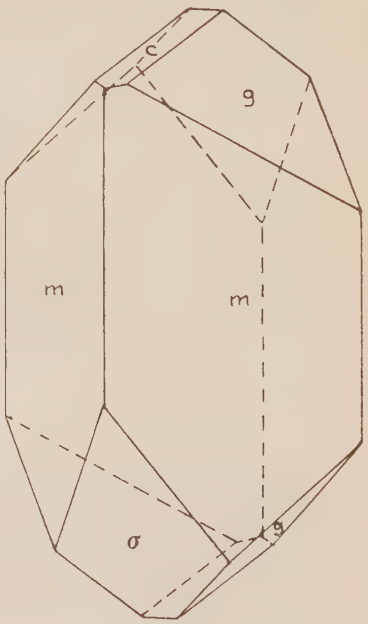
0,1215 g gaben 12,6 ccm N (17°, 718 mm)
0,1752 g „ 0,4567 g CO_2 und 0,0782 g H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3O_3$:	Gefunden:
N 11,32	11,50
C 71,13	71,10
H 4,99	4,64.

[50]) Herr Dr. Steinmetz hatte die Liebenswürdigkeit, die Kristalle zu untersuchen:

Monoklin prismatisch; a : b : c = 1,2304 : 1 : 0,9850. β = 96° 11½'.
Beobachtete Formen: c (001), m (110), q (001), σ (201).

Die Kristalle sind lang-prismatisch nach m (länger als in der Figur), an den Enden treten q und σ meist in gleicher Grösse auf, zum Teil überwiegt σ; die Basis ist stets klein ausgebildet. Die Flächen m und σ sind oft gerundet.



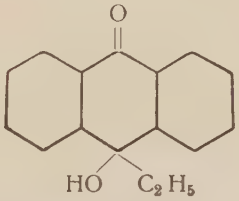
m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) = — *101°28'
m : c = (110) : (001) = 86°05' —
q : c = (011) : (001) = — *44°24'
q : m = (011) : (110) = 53°48' 53°50
q : m = (011) : (1$\bar{1}$0) = — *60°28'
σ : c = (201) : (001) = 62°32' 62°34'
σ : m = (201) : (1$\bar{1}$0) = 58°01' 57°57'
σ : p = (20$\bar{1}$) : (011) = 70°48½' 70°28'

Unvollkommen spaltbar nach m.

Die Auslöschungsschiefe beträgt auf den Flächen von m ziemlich genau 45 gegen die c-Achse.

Deutlicher Dichroismus; die Schwingungen im stumpfen Winkel β sind orangerot, die dazu senkrechten goldgelb.

Durch Erhitzen des Körpers in Eisessig-Chromsäure entsteht Anthrachinon. — Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub tritt intensive blaugrüne Fluoreszenz auf (Äthylanthranol). Das Reduktionsprodukt löst sich in heißer Natronlauge mit gelber Farbe; auf Luftzutritt scheidet sich aus der Lösung ein farbloser Körper aus, der aus verdünntem Alkohol in den farblosen sehr charakteristischen langen Nadeln des p-Äthyloxanthrons:



kristallisiert. Schmelzpunkt 103°. (Schmelzpunkt der reinen Substanz 106°.) [51])

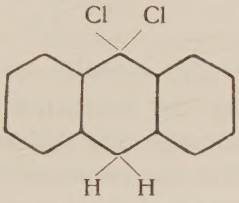
---

[51]) Liebermann A. 212, 68.

Anhang.

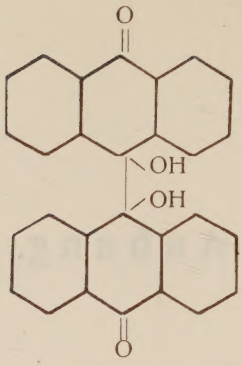
Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthron.

Mit der Absicht, Dichlordihydroanthracen:



darzustellen, studierte ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthron und gelangte hierbei zu nachfolgenden Resultaten:

Ich löste 5 g Anthron in 50 ccm Benzol in der Hitze und gab in kleinen Portionen die molekulare Menge Phosphorpentachlorid (ca. 5 g) zu. Bald schied sich ein beständiger gelber Körper ab, der nur in Nitrobenzol und Benzoesäureäthylester löslich war und, daraus wiederholt umkristallisiert, den Schmelzpunkt 295° zeigte. In allen anderen organischen Lösungsmitteln und auch in Säuren und Alkalien war der Körper unlöslich. Er war chlorfrei und zeigte beim Verküpen keine Anthrachinonreaktion, erst nach der Oxydation mit Chromsäure war diese zu erhalten. Auf Grund von Mikroanalysen (nach Pregl) identifizierte ich den Körper als Dioxy-dianthron:



9,115 mg gaben 26,205 mg CO_2 und 3,765 mg H_2O,
8,680 mg „ 25,295 mg CO_2 und 3,240 mg H_2O,
9,890 mg „ 28,880 mg CO_2 und 3,500 mg H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{18}O_4$:	Gefunden:		
C 80,4	78,40	79,48	79,64
H 4,3	4,62	4,17	3,96

(Oxanthron $C_{14}H_{10}O_2$ schmilzt bei 167°).

Bei Wiederholung des Versuches verlief er zum Teil in einer anderen Richtung: Die Kristallabscheidung setzte erst beim Erkalten ein, die entstehenden Nadeln erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe 225° als Dianthron. Die Oxydation war also nicht zum Dioxydianthron fortgeschritten. Dieses versuchte ich nun durch Oxydation mit Brom in Eisessiglösung aus Dianthron zu erhalten. Es entstand jedoch durch spaltende Oxydation quantitativ Anthrachinon.

Nach Abschluß dieser Versuche wurde ich auf eine Abhandlung Padova's[52]) aufmerksam, der durch Behandeln von Anthron mit Phosphorpentachlorid denselben hochschmelzenden Körper (Schmelzpunkt 298—300°) erhielt und ihm ebenfalls die Konstitution eines Dioxydianthrons zuerteilte.

---

[52]) A. chim. phys. 1910, 19, 422.

Lebenslauf.

Ich, Hans Rudolf Schlösser, wurde geboren zu Elberfeld am 24. April 1888 als Sohn des Kaufmanns Anton Schlösser. Von Ostern 1894 an besuchte ich das humanistische Gymnasium; das Reifezeugnis erwarb ich Ostern 1907 am Gymnasium zu Barmen. Ich widmete mich dem Studium der Chemie. Im Sommer 1907 war ich an der Universität Lausanne immatrikuliert. 1907/08 genügte ich meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger im Feldartillerie-Regiment Nr. 50 in Karlsruhe. Von 1908 bis Winter-Semester 1910/11 war ich an der Universität München immatrikuliert, woselbst ich März 1911 das Verbandsexamen bestand. Im Sommer 1911 studierte ich in Genf, vom Winter 1911 an wieder in München. Das Doktorandum bestand ich im Juli 1912.